

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110397

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.CI. H05H 1/24  
 B01J 19/08  
 H01L 21/31  
 H05H 1/46  
 // C23C 16/515

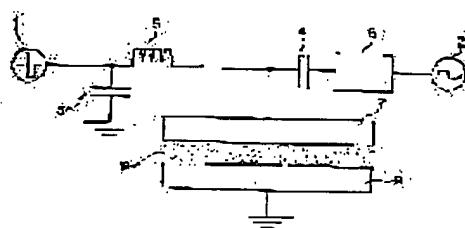
(21)Application number : 2000-294477 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 27.09.2000 (72)Inventor : YARA TAKUYA

## (54) GENERATING METHOD OF NORMAL PRESSURE PULSE PLASMA

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a generating method of a pulse plasma in which a stable discharge condition is realized by applying a high frequency alternating current pulse wave using high frequency power source in the atmospheric pressure condition.

SOLUTION: This is a method of generating a glow discharge by applying a pulsed electric field to opposing electrodes by installing a solid dielectric on at least one of the opposing face of the opposing electrodes under a pressure in the vicinity of the atmospheric pressure. By applying a high frequency alternating current pulse wave, a plasma is generated. In particular, by impressing an alternating current pulse wave at the start of the discharge, after applying an electric field of high voltage pulsed direct current is applied, a glow discharge plasma is generated.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.01.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-110397

(P2002-110397A)

(43)公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 H 05 H 1/24  
 B 01 J 19/08  
 H 01 L 21/31  
 H 05 H 1/46  
 // C 23 C 16/515

識別記号

F I  
 H 05 H 1/24  
 B 01 J 19/08  
 H 01 L 21/31  
 H 05 H 1/46  
 C 23 C 16/515

マークコード(参考)  
 4 G 0 7 5  
 H 4 K 0 3 0  
 C 5 F 0 4 5  
 A

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願2000-294477(P2000-294477)

(22)出願日 平成12年9月27日 (2000.9.27)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 屋良 阜也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

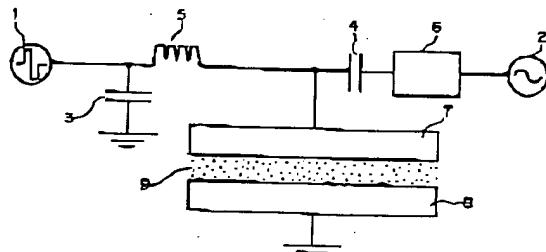
Fターム(参考) 4G075 AA24 BC01 BC04 BC10 CA16  
 CA25 CA47 CA63 DA02 DA03  
 EB01 EC21 FC11  
 4K030 AA11 AA14 BA29 BA44 CA04  
 CA12 FA03 JA03 KA20  
 5F045 AA08 AB32 AF03 DP03 DQ10  
 EF05 EH13

## (54)【発明の名称】常圧パルスプラズマ発生方法

## (57)【要約】

【課題】 大気圧条件下で、高周波電源を用いた高周波交流パルス波を印加して安定した放電状態を実現させたパルスプラズマの発生方法の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じさせる方法であって、高周波交流パルス波を印加してプラズマを生成することを特徴とするグロー放電プラズマ発生方法、特に放電開始時に高電圧直流をパルス化した電界を印加した後に、高周波交流パルス波を印加してグロー放電プラズマを発生する方法。



(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じさせる方法であって、高周波交流パルス波を印加してプラズマを生成することを特徴とするグロー放電プラズマ発生方法。

【請求項2】 大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じせる方法であって、放電開始時に高電圧直流をパルス化した電界によりグロー放電を発生した後に、高周波交流パルス波を印加してプラズマを持続させることを特徴とする請求項1に記載のグロー放電プラズマ発生方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大気圧近傍の圧力下におけるグロー放電プラズマ発生方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて、表面改質を行う方法が実用化されている。しかし、低圧条件下における処理は工業的には不利であるため、電子部品等の高価な処理品に対してしか、適用されていない。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されている。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び/又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

【0003】 しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はアセトン等の有機化合物を含有するガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。さらに、ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、有機化合物を含有させた場合には、有機化合物自身が被処理体と反応する場合が多く、所望する表面改質処理が出来ないことがある。

【0004】 さらに、従来の方では、処理速度が遅く工業的なプロセスには不利であり、また、プラズマ重合膜を形成させる場合など、膜形成速度より膜分解速度の方が早くなり良質の薄膜が得られないという問題があった。

【0005】 上記の解決方法として、本発明者らは、既に特開平10-154598号公報に開示したように、大気圧プラズマを生じさせるために、より短時間の内に電極間に高電圧を印加し、アーカに至る前に電圧印加を遮断することによるプラズマ発生方法を見出した。具体的には、100μs以下の時間で遮断するパルス電界を印加することによりグロー放電を発生させることを可能にし、その際、印加する電界の立ち上がり、立ち下がり

時間は、100μs以下が好ましく、10μs以下がより好ましく、電界強度が1~100kV/cm、周波数が0.5~100kHz、パルス繰り返し時間が1~1000μsが好ましいとした。しかしながら、立ち上がり、立ち下がり時間が10μs以下の場合であっても、全体で電圧印加されている時間は40μs以下となる。すなわち、大気圧において、アーカに至らず、かつプラズマを維持するには、急峻な立ち上がりとパルス休止時間があることが必要であり、次のパルス印加までの間に電圧休止時間が0.5μs以上あることが好ましかった。

【0006】 一方、電界発生の手法として高周波を用いるRF方式が広く用いられており、特に許可の必要がない商用周波数の13.5MHzや2.45GHzの高周波電源が一般的に用いられている。この高周波を用いると、上記のような電圧印加においては、アーカ移行時間の間に繰り返し電圧を印加することができ、より効率のよいプラズマ生成が可能である。例えば、13.56MHzでは、40μsの間に540回以上の繰り返し波形で電力を投入することができる。すなわち、高周波をパルス化して0.5μs以上の電圧休止時間を設ければ、より有効なプラズマ発生電源として用いることが可能である。

【0007】 しかしながら、高周波は、負荷とのインピーダンス整合が合わない場合、負荷からの反射波が生じ、電力投入ができなくなる。大気圧放電においては、無放電時と放電時のインピーダンス変化が大きく、容易に大気圧下で放電可能なヘリウム等の特殊なガスを除いては高周波電源による大気圧プラズマ発生が困難であった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、大気圧条件下で、高周波電源を用いて、高周波交流パルス波を印加して安定した放電状態を実現させたパルスプラズマを発生させる方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で、放電開始には、高圧直流によるパルス電界を用い、プラズマを発生させた後に高周波を印加して、プラズマ発生中にトリガーに使った高圧直流を遮断する方法が、安定した放電状態のパルスプラズマを実現させることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】 すなわち、本発明の第1(請求項1の発明)は、大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じせる方法であって、高周波交流パルス波を印加してプラズマを生成することを特徴とするグロー放電プラズマ発生方法である。

(3)

3

【0011】また、本発明の第2（請求項2の発明）は、大気圧近傍の圧力下において対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、該対向電極間にパルス化された電界を印加することによりグロー放電を生じさせる方法であって、放電開始時に高電圧直流をパルス化した電界によりグロー放電を発生した後に、高周波交流パルス波を印加してプラズマを持続させることを特徴とする第1の発明に記載のグロー放電プラズマ発生方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】大気圧近傍の圧力下では、上記ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定したプラズマ放電状態が保持されずに瞬時にアーケ放電状態に移行することが知られているが、パルス化された電界を印加することにより、アーケ放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0013】大気圧近傍の圧力下においては、本発明の高周波交流パルス波を印加する方法によって、初めて、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーケ放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0014】なお、本発明の方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わずグロー放電プラズマを発生させることが可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理はもちろん、特定のガス雰囲気下の大気圧プラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明のグロー放電プラズマ処理方法によれば、開放系、あるいは、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系での処理が可能となる。

【0015】さらに、パルス化された電界を印加する方法によれば高密度のプラズマ状態を実現出来るため、連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。上記高密度のプラズマ状態の実現には、本発明が有する2つの作用が関係する。

【0016】第1に、大気圧条件下で、放電開始には、高圧直流によるパルス電界を用い、プラズマを発生させた後に高周波を投入して、プラズマ発生中にトリガーに使った高圧直流を遮断する方法が、安定したパルスプラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する様になる。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、すなわち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際にはすでに電離している分子がより高い位置に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が早い直流電圧を用い、繰り返し時間の短い高周波を印加す

ると、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることになり、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多く、すなわちプラズマ密度が高いということになる。

【0017】第2に、ヘリウム以外のガス雰囲気のプラズマを安定して得られることにより、ヘリウムより電子を多くもつ分子、すなわちヘリウムより分子量の大きい分子を雰囲気ガスとして選択し、結果として電子密度の高い空間を実現する作用である。一般に電子を多く有する分子の方が電離はしやすい。前述のように、ヘリウムは電離しにくい成分であるが、一旦電離した後はアーケに至らず、グローブラズマ状態で存在する時間が長いため、大気圧プラズマにおける雰囲気ガスとして用いられてきた。しかし、放電状態がアーケに移行することを防止できるのであれば、電離しやすい、質量数の大きい分子を用いるほうが、空間中の電離した状態にある分子の絶対数を多くすることでき、プラズマ密度を高めることができる。従来技術では、ヘリウムが90%以上存在する雰囲気下以外でのグロー放電プラズマを発生することは不可能であり、唯一、アルゴンとアセトンとからなる雰囲気中でsin波により放電を行う技術が特開平4-74525号公報に開示されているが、本発明者らの追試によれば、実用レベルで安定かつ高速の処理を行えるものではない。また、雰囲気中にアセトンを含有するため、親水化目的以外の処理は不利である。

【0018】上述のように、本発明は、ヘリウムより多数の電子を有する分子が過剰に存在する雰囲気、具体的には分子量10以上の化合物を10体積%以上含有する雰囲気下において、はじめて安定したグロー放電を可能にし、これによって表面処理に有利な、高密度プラズマ状態を実現するものである。

【0019】上記大気圧近傍の圧力下とは、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。

【0020】本発明のプラズマ発生方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極との間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間の空間である。

【0021】上記電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーケ放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

(4)

5

【0022】上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0023】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生しやすいためである。

【0024】上記固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0025】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上(25°C環境下、以下同)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いことが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18, 500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが1.0~1.000μmであるものを用いることが好ましい。

【0026】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するに充分でないことがある。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させるにくい。

【0027】本発明においては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり、放電開始には高圧直流によるパルス電界を用いる。そしてプラズマが発生した後に高周波を投入することを特徴とする。

【0028】図1に本発明の電源回路及び放電装置の一例を模式的に示す。1は直流高電圧電源、2は高周波電源、3及び4はコンデンサー、5は抵抗、6はマッティングボックス、7及び8は固体誘電体溶射電極、9はグローバー放電部である。図1において、直流高電圧1を印加している端子に直接高周波電源2を接続することはできないので、コンデンサー4により直流成分をカットし、また、直流電源側へ高周波電力が投入されないための保護として、抵抗5及びコンデンサー3を接続することで交

6

流成分が直接電源側に伝導しないようにしている。直流成分をカットするコンデンサー4は、使用する電圧に合わせた耐圧(数~数10kV)で、容量は少なくとも5000pF以上のものが好ましい。また高周波を遮断するための抵抗5及びコンデンサー3の容量は、電極によって適宜選択する必要がある。

【0029】本発明において直流電圧による放電開始により、図2に示すパルス化波形を得、続いて高周波を投入することにより、図3のパルス化波形を得る。

【0030】本発明において、直流電圧による放電開始の後、高周波を投入する方法としては、目視あるいは電気的、光学的手法による確認後、手動ないしは自動操作のいずれかの方法によって行うことができる。自動で行う手段としては、例えば、シーケンス制御、フィードバック制御等の方法が挙げられ、いずれの手法も用いることができる。

【0031】また、高周波投入後の直流電圧の遮断についても、目視あるいは電気的、光学的手法による確認後、手動ないしは自動操作のいずれかの方法によって行うことができ、自動で行う手段としては、例えば、シーケンス制御、フィードバック制御等の方法が挙げられ、いずれの手法も用いることができる。

【0032】直流電圧遮断までの間は、直流電界と高周波電界とが混在することになるが、プラズマの維持には、問題はない。ただし、放電プラズマで励起された処理ガスにより基材上に薄膜を生成させる処理方法における設計膜厚を制御する場合には、条件設定が困難であるため、高周波プラズマへの切り替えを行い、プラズマが安定後、基材をプラズマ中へ導入することが望ましい。

【0033】本発明で用いる高電圧直流のパルス電源は、例えば、0.1~250kV/cmの電界強度で、10kHz間隔でパルス電界を印加する方法を用いることができ、また、高周波のパルス電源は、13.56MHzの周波数を10kHzでON-OFFとしたパルス電界を印加する方法を用いることができる。

【0034】本発明の方法により発生させた放電プラズマは、様々な分野に応用することができる。例を挙げると、放電プラズマに励起された化学種と基材表面との反応を利用して表面改質処理、窒素酸化物の存在下で放電プラズマを発生させることによる窒素酸化物の分解除去処理、光源としての利用等が可能である。

【0035】以下、基材の表面処理方法について詳述する。本発明の表面処理方法は、一对の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体と電極との間の空間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体同士の空間に基材を設置し、当該空間中に発生する放電プラズマにより基材表面を処理するものである。

【0036】本発明の表面処理を施される基材として

(5)

7

は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することが出来る。

【0037】上記表面処理においては、放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスという。）の選択により任意の処理が可能である。

【0038】上記処理用ガスとしてフッ素元素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることが出来る。

【0039】上記フッ素元素含有化合物としては、例えば、4フッ化炭素（CF<sub>4</sub>）、6フッ化炭素（C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>）、6フッ化プロピレン（C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>）、8フッ化シクロブタン（C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>）等のフッ素-炭素化合物、1塩化3フッ化炭素（CCl<sub>1</sub>F<sub>3</sub>）等のハロゲン-炭素化合物、6フッ化硫黄（SF<sub>6</sub>）等のフッ素-硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0040】また、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることが出来る。

【0041】上記酸素元素含有化合物としては、例えば、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタナール、エタナール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。さらに、上記酸素元素含有化合物と、メタン、エタン等の炭化水素化合物のガスを混合して用いてもよい。また、上記酸素元素含有化合物の50体積%以下でフッ素元素含有化合物を添加することにより親水化が促進される。フッ素元素含有化合物としては上記例示と同様のものを用いればよい。

【0042】上記窒素元素含有化合物としては、例えば、窒素、アンモニア等が挙げられる。上記窒素元素含有化合物と水素を混合して用いてもよい。

【0043】上記硫黄元素含有化合物としては、例えば、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。また、硫黄を気化させて用いることも出来る。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

8

【0044】また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合とを有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることも出来る。上記親水性基としては、例えば、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級、2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜の堆積が可能である。

【0045】上記モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、ステレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。

【0046】上記親水性モノマーは一般に固体であるので、溶媒に溶解させたものを減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0047】さらに、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコラート等の処理用ガスを用いて、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることも出来る。

【0048】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独雰囲気よりも、以下に挙げるような希釈ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素气体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。また、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1~10体積%であることが好ましい。

【0049】なお、上述したように、雰囲気ガスとしては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。よって入手の容易さと経済性、処理速度等を考慮した上で最も望ましい選択は、アルゴン及び/又は窒素を希釈ガスとして含有する雰囲気である。

【0050】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムが大過剰に存在する雰囲気下で処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素气体中における安定した処理が可能であり、さらに、これらの分子量の大きい、電子をより多く有するガスの存在下で処理を行うことにより、高密度プラズマ状態を実現し、処理速度を上げることが出来るため、工業上大きな優位性を有する。

(6)

9

【0051】図4に、本発明の放電プラズマを用いた表面処理を行う装置の一例を示す。この装置においては固体誘電体で被覆された下部電極8上に処理基材15が設置されており、下部電極8と上部電極7との間の空間9に放電プラズマが発生する。容器10は、ガス導入管11、ガス排出口14及びガス排気口12を備えており、上記処理用ガスはガス導入管11から放電プラズマ発生空間9に供給される。本発明においては、発生した放電プラズマに接触した部位が処理されるので、図4の例では基材15の上面が処理される。基材の両面に処理を施したい場合は放電プラズマ発生空間9に基材15を浮かせて設置すればよい。

【0052】処理用ガスはプラズマ発生空間に均一に供給されることが好ましい。複数種の処理用ガスを用いる場合又は処理用ガスと希釈ガスの混合気体中で処理を行う場合、供給時に不均一になることを避けるような装置の工夫がされていることが好ましく、特に面積の大きな基材を処理する場合や比重差の大きい複数のガスを用いる場合は、不均一になり易いので注意を要する。図4の装置に示した例では、ガス導入管11が多孔構造をもつ電極7に連結されており、処理用ガスは電極7の孔を通して基材上方からプラズマ発生空間9に供給される。希釈ガスは、これと別に希釈ガス導入管13を通って供給される。気体を均一に供給可能であれば、このような構造に限定されず、気体を攪拌又は高速で吹き付ける等の手段を用いてもよい。

【0053】上記容器10の材質としては、例えば、樹脂、ガラス等が挙げられるが、特に限定されない。電極と絶縁のとれた構造になっていれば、ステンレス、アルミニウム等の金属を用いることも出来る。

【0054】本発明のグロー放電プラズマ処理は、基材を加熱または冷却して行ってもよいが、室温下で充分可能である。上記グロー放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧、処理用ガスの種類および混合気体中の割合等を考慮して適宜決定される。

【0055】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】実施例1

図4に示す電源回路及び放電装置（下部電極面積10cm×30cm、上部電極面積10cm×30cm、アルミナ系固体誘電体1.5mm厚、電極間距離2mm）において、以下のプラズマ処理条件で大気圧グロー放電を確認した。

【0057】雰囲気ガスとして、酸素2SLM+アルゴン8SLMの混合ガスを真空置換してチャンバー10内に100kPaまで満たした後、放電トリガーとして高電圧直流バルス電源により、 $V_{p-p} = 16\text{ kV}$ 、0.5kWのバルス電界を印加して、電極間に大気圧グロー放

(6)

10

電を発生させた。グロー放電発生中に高周波パルス電源から整合器を通して電極間に13.56MHzの高周波を10kHzでON-OFFする1kWのパルス電界を印加した。高周波パルス電界印加後に高電圧直流バルスをOFFにしたところ、グロー放電は持続した。なお、抵抗5は30μH、コンデンサー3は400pF、コンデンサー4は12000pFであった。

【0058】実施例2

図4に示す電源回路及び放電装置（下部電極面積10cm×30cm、上部電極面積10cm×30cm、アルミナ系固体誘電体1.5mm厚、電極間距離2mm）において、雰囲気ガスとして、酸素1.98SLM+酸化TEOS0.02SLM+アルゴン8SLMの混合ガスを用い、下部電極上に1cm角のSi(100)ウエハーを配置して、実施例1と同様にして、グロー放電処理を行いSiウエハー上にSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。なお、放電プラズマ処理時間は、直流バルス放電開始から5秒間で、直流バルス放電開始から高周波バルス切り替までの時間は約1秒間であった。得られたSiウエハー上のSiO<sub>2</sub>膜は、屈折率が1.448、膜厚が1.65μmであり、ESCAによる元素分析の結果、Si/O=0.489、C/O=0.008の化学量論に近い膜であった。

【0059】比較例1

高周波印加を行わず、高電圧直流バルスによる大気圧直流バルスによる大気圧グロー放電を5秒間行った以外は、実施例2と同様にしてSiウエハー上にSiO<sub>2</sub>膜を成膜した。得られたSiウエハー上のSiO<sub>2</sub>膜は、屈折率が1.442、膜厚が0.98μmであり、ESCAによる元素分析の結果、Si/O=0.472、C/O=0.023の膜であった。

【0060】比較例1において、実施例2に比較して上質のSiO<sub>2</sub>膜が得られなかつたのは、次の理由によると考えられる。すなわち、直流バルスに比べ、高周波バルスを加えた場合は急峻な立ち上がりの電界を数百回かけることができるため、より効率よく処理ガスを励起し、プラズマ化でき、その結果上質のSiO<sub>2</sub>膜が高速で成膜できる。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、大気圧条件下で高圧直流によるバルス電界と高周波バルス電界を併用することにより、高周波バルス電界を印加してグロー放電プラズマを安定して発生させることができ、高速プラズマ処理を可能にすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】直流電圧電源と高周波電源併用放電回路の模式図である。

【図2】高電圧直流バルスの波形の一例の図である。

【図3】高周波バルスの波形の一例の図である。

【図4】本発明のグロー放電プラズマ処理装置の一例の

(7)

11

12

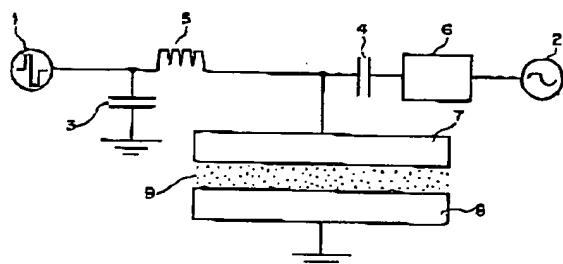
図である。

## 【符号の説明】

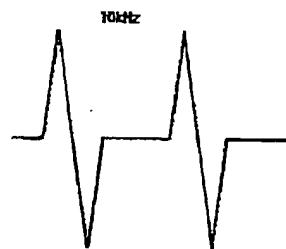
- 1 直流電源
- 2 高周波電源
- 3、4 コンデンサー
- 5 抵抗
- 6 マッチングボックス
- 7 上部電極

- 8 下部電極
- 9 グロー放電部
- 10 容器
- 11 ガス導入管
- 12 排気口
- 13 希釈ガス導入管
- 14 ガス排出口
- 15 基材

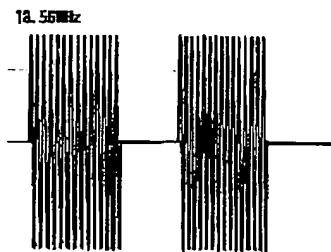
【図1】



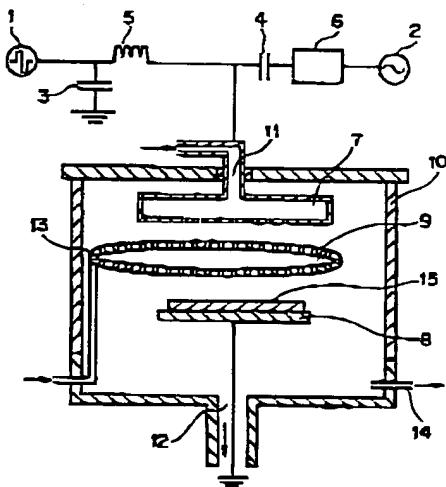
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**